

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-262899

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

9/26/00 pub. under 102(a)

(51)Int. Cl.

B01J 23/70

H01M 8/06

(21)Application number : 11-078325

(71)Applicant : ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND
CO LTD

(22)Date of filing : 23.03.1999

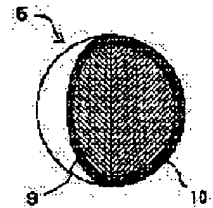
(72)Inventor : OHARA HIROAKI
KAMATA HIROYUKI
TAKAHASHI KATSUMI

(54) CO OXIDIZING CATALYST FOR USE IN FUEL CELL SYSTEM AND CO SELECTIVELY REMOVING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new CO oxidizing catalyst capable of efficiently removing only CO in hydrogen rich gas bringing about the electrode poisoning of a fuel cell and a CO selectively removing method using the same.

SOLUTION: As a CO oxidizing catalyst for selectively oxidizing CO in hydrogen rich gas formed in the methanol modifying part of a fuel cell system to remove the same, a catalyst obtained by supporting either one of a group I metal (Cu, Ag, Au), a group V metal (V, Sb, Bi), a group VI metal (Cr, Se, Mo, W), a group VII metal (Mn, Re), a group VIII metal (Fe, CO, Ru, Pd, Pt) and oxides of them or a mixture comprising an arbitrary combination of them on an alumina carrier 9 or a silica-alumina carrier is used.



A. ...

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In CO oxidation catalyst for oxidizing alternatively and removing CO in the hydrogen-rich gas generated in the methanol reforming section of a fuel cell system As this CO oxidation catalyst, to alumina support or silica-alumina support I group metal (Cu, Ag, Au), V group metal (V, Sb, Bi), VI group metal (Cr, Se, Mo, W), VII Fuel cell system CO oxidation catalyst which supports the mixture which consists of arbitrary combination among a group metal (Mn, Re), a VIII group metal (Fe, Co, Ru, Pd, Pt) or these metals, and an oxide, and is characterized by the bird clapper.

[Claim 2] The fuel cell system CO oxidation catalyst according to claim 1 to which the above-mentioned alumina support or silica-alumina support is characterized by being a globular form with a diameter of 0.5-3mm or a cylindrical shape.

[Claim 3] The fuel cell system CO oxidation catalyst according to claim 1 or 2 characterized by the above-mentioned fuel cell system being a fuel cell system for mount used as a power supply for electric vehicles.

[Claim 4] The fuel cell system CO selection removal method characterized by having set the catalytic-reaction temperature as 70-200 degrees C, and making CO in the above-mentioned hydrogen-rich gas into the business which carries out selection removal in the method of carrying out selection removal of CO in the hydrogen-rich gas generated in the methanol reforming section of a fuel cell system by CO oxidation catalyst while using CO oxidation catalyst of a publication for the above-mentioned claim 1 or 2 as this CO oxidation catalyst.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-262899

(P2000-262899A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 0 1 J 23/70		B 0 1 J 23/70	Z 4 G 0 6 9
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	G 5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-78325

(22) 出願日 平成11年3月23日 (1999.3.23)

(71) 出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 大原 宏明

神奈川県横浜市磯子区新中原町1番地 石

川島播磨重工業株式会社技術研究所内

(72) 発明者 鎌田 博之

神奈川県横浜市磯子区新中原町1番地 石

川島播磨重工業株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100068021

弁理士 絹谷 信雄

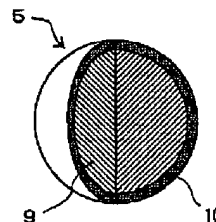
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池システムのCO酸化触媒及びCO選択除去方法

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池の電極被毒を招く水素リッチガス中のCOのみを効率的に除去できる新規なCO酸化触媒及びこれを用いたCO選択除去方法の提供。

【解決手段】 燃料電池システムのメタノール改質部で生成された水素リッチガス中のCOを選択的に酸化して除去するためのCO酸化触媒として、アルミナ担体又はシリカーアルミナ担体に、I族金属 (Cu, Ag, Au), V族金属 (V, Sb, Bi), VI族金属 (Cr, Se, Mo, W), VII族金属 (Mn, Re), VIII族金属 (Fe, Co, Ru, Pd, Pt) 及びその酸化物のいずれか或いはこれらのうち任意の組み合わせからなる混合物を担持したものをを用いる。



9 アルミナ担体
10 CO酸化金属又はその酸化物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料電池システムのメタノール改質部で生成された水素リッチガス中のCOを選択的に酸化して除去するためのCO酸化触媒において、このCO酸化触媒として、アルミナ担体又はシリカーアルミナ担体に、I族金属(Cu, Ag, Au), V族金属(V, Sb, Bi), VI族金属(Cr, Se, Mo, W), VII族金属(Mn, Re), VIII族金属(Fe, Co, Ru, Pd, Pt)のいずれか或いはこれら金属及び酸化物のうち任意の組み合わせからなる混合物を担持してなることを特徴とする燃料電池システムCO酸化触媒。

【請求項2】 上記アルミナ担体又はシリカーアルミナ担体が、直径0.5〜3mmの球形もしくは円筒形であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池システムCO酸化触媒。

【請求項3】 上記燃料電池システムが、電気自動車用電源として用いられる車載用燃料電池システムであることを特徴とする請求項1又は2に記載の燃料電池システムCO酸化触媒。

【請求項4】 燃料電池システムのメタノール改質部で生成された水素リッチガス中のCOをCO酸化触媒によって選択除去する方法において、このCO酸化触媒として上記請求項1又は2に記載のCO酸化触媒を用いると共に、その触媒反応温度を70〜200℃に設定して上記水素リッチガス中のCOを選択除去する用にしたことを特徴とする燃料電池システムCO選択除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、次世代の電気自動車用電源として期待されている車載用燃料電池システムに係り、特にそのメタノール改質部で生成された水素リッチガス中のCOを選択的に酸化して除去するためのCO酸化触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】図4は、次世代の電気自動車用電源として期待されている車載用燃料電池システムの基本的な構成を示したものである。

【0003】図示するように、この車載用燃料電池システムはメタノール等の燃料を気化する気化器1と、この気化器1で気化された燃料を水素と二酸化炭素を主成分とする水素リッチガスに改質する改質器2と、この改質器2で得られた水素リッチガスと酸素を原料として発電を行う燃料電池3とから主に構成されている。

【0004】また、この改質部2内には水素リッチガスを生成する改質部2aと共に、CO選択除去部2bが設けられており、水素リッチガスの生成過程で副反応生成物として生じた一酸化炭素(CO)をアルミナ又はシリカーアルミナ等の触媒によって酸化し、これを無害な二酸化炭素に改質するようになっている。

【0005】すなわち、この燃料電池3は燃料極3aと

空気極3bとからなる多孔性電極間に電解質3cを備え、一方の燃料極3a側に上記改質部2で得られた水素リッチガスを流すような構成となっているが、この水素リッチガス中に活性な一酸化炭素が含まれていると、この一酸化炭素によって電極が被毒してしまい、その機能を著しく悪化させてしまうおそれがあるため、予めこのCO選択除去部2bで水素リッチガス中に含まれている一酸化炭素を酸化させ、そのCO濃度を減少させるようになっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このCO選択除去部2bに充填されている従来のアルミナ又はシリカーアルミナ等のCO酸化触媒は、一般に約200〜400℃の反応温度範囲で使用され、しかも反応温度が高いほど酸化活性が高まり、水素リッチガス中の一酸化炭素を効率良く酸化除去することが知られている。

【0007】しかしながら、従来のCO酸化触媒では、この反応温度が高くなるにつれて一酸化炭素のみならず燃料となる水素までも酸化してしまい、一酸化炭素のみを選択的に酸化除去することは困難であった。

【0008】そこで、本発明はこのような課題を有効に解決するために案出されたものであり、その目的は、燃料電池の電極被毒を招く水素リッチガス中の一酸化炭素のみを効率的に酸化除去することができる新規なCO酸化触媒及びこれを用いたCO選択除去方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、燃料電池システムのメタノール改質部で生成された水素リッチガス中のCOを選択的に酸化して除去するためのCO酸化触媒において、このCO酸化触媒として、アルミナ担体又はシリカーアルミナ担体に、I族金属(Cu, Ag, Au), V族金属(V, Sb, Bi), VI族金属(Cr, Se, Mo, W), VII族金属(Mn, Re), VIII族金属(Fe, Co, Ru, Pd, Pt)のいずれか或いはこれら金属及び酸化物のうち任意の組み合わせからなる混合物を担持してなるものである。

【0010】そして、このような本発明のCO酸化触媒を使用することにより、約70〜200℃前後の比較的低い温度域で水素リッチガス中の一酸化炭素のみを、電極の被毒を起ささない無害な二酸化炭素に効率的に酸化させることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】次に、本発明を実施する好適一形態を添付図面を参照しながら説明する。

【0012】図1は、本発明に係るCO酸化触媒を用いたCO選択除去部2bの実施の一形態を示したものであり、図中4は、本発明に係るCO酸化触媒5を内部に収容したケーシング、6はこのケーシング5内に上記改質

部2aで生成された水素リッチガスを導入するためのガス導入口、7はこのケーシング5内に酸化用の空気(酸素)を導入する酸素導入口、8は一酸化炭素除去後の水素リッチガスを排出するためのガス出口である。

【0013】このCO酸化触媒5は、図2に示すように、直径0.5~3mmの球形もしくは円筒形、又はハニカム形状(1~0.05mm間隔)をしたアルミナ担体又はシリカ-アルミナ担体(Al_2O_3 , $Al_2O_3-SiO_2$) 9の表面に、CO酸化触媒金属又はその酸化物10を層状に担持させたものである。

【0014】そして、このCO酸化触媒金属としては、I族金属(Cu, Ag, Au), V族金属(V, Sb, Bi), VI族金属(Cr, Se, Mo, W), VII族金属(Mn, Re), VIII族金属(Fe, Co, Ru, Pd, Pt)のいずれか或いはこれら金属及び酸化物のうち任意の組み合わせからなる混合物からなっている。

【0015】また、CO酸化触媒5の製造方法、すなわち、このアルミナ担体又はシリカ-アルミナ担体9に対するCO酸化金属10の担持方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、金属の塩水溶液に単体を浸して含浸させることにより、容易に得ることができる。

【0016】そして、このCO酸化金属10としてVIII族金属のRu酸化物を用いたCO酸化触媒5を用いて水素リッチガス中の一酸化炭素及び水素の転化率を調べたところ、図3に示すように、一酸化炭素の転化率($2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$)にあつては触媒温度が70℃を過ぎたあたりから一気に上昇し、120~130℃付近で90%近い転化率が得られた。一方、水素の転化率($2H + O_2 \rightarrow H_2O$)にあつては、200℃付近までは殆ど転化率の変化がみられず、250℃を過ぎたところから徐々に上昇するような現象がみられた。

【0017】この結果からも分かるように、本発明のCO酸化触媒5にあつては、約70~200℃といった比較的低い温度であってもCOを効率良く酸化除去することが可能となるため、本発明のCO酸化触媒5を用い、かつ約70~200℃の比較的低温で処理することにより、水素リッチガス中の一酸化炭素のみを選択して効率良く除去することができる。例えば、従来のメタノール改質器にあつては、改質後の水素リッチガス中には約1

000ppm前後の一酸化炭素が含まれているが、本発明のCO酸化触媒5を用いれば、燃料電池の電極被毒を招くことのない、約100ppm程度までCO濃度を低減することができる。

【0018】尚、これらの現象は、VIII族金属のRuのみでなく、上述したようなI族金属(Cu, Ag, Au), V族金属(V, Sb, Bi), VI族金属(Cr, Se, Mo, W), VII族金属(Mn, Re), VIII族金属(Fe, Co, Ru, Pd, Pt)及びその酸化物のいずれかであっても同様な効果が得られ、また、これら金属及びその酸化物のうち任意の組み合わせからなる混合物であっても同様である。

【0019】

【発明の効果】以上要するに本発明によれば、改質後の水素リッチガス中の一酸化炭素のみを効率良く選択除去することができる。この結果、燃料電池の電極の被毒を未然に回避して燃料電池システムの信頼性を高めることができると共に、CO選択除去部における水素の減少も回避することができるため、燃料不足による発電効率の低下等といった不都合を招くことがない等といった優れた効果を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るCO酸化触媒を備えたCO選択除去部の実施の一形態を示す概略図である。

【図2】本発明に係るCO酸化触媒の実施の一形態を示す一部破断斜視図である。

【図3】CO酸化触媒金属としてVIII族金属のRuを用いたCO酸化触媒の転化率を示したグラフ図である。

【図4】従来の燃料電池システムの基本構成を示す概略図である。

【符号の説明】

2b CO選択除去部

4 ケーシング

5 CO酸化触媒

6 ガス導入口

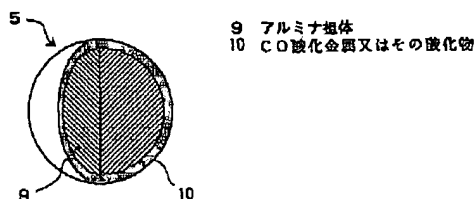
7 酸素導入口

8 ガス出口

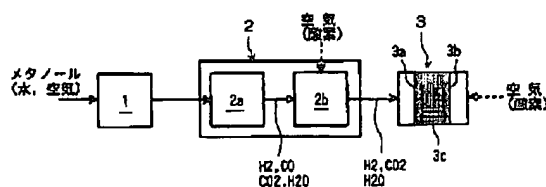
9 アルミナ又はシリカ-アルミナ担体

10 CO酸化金属又はその酸化物

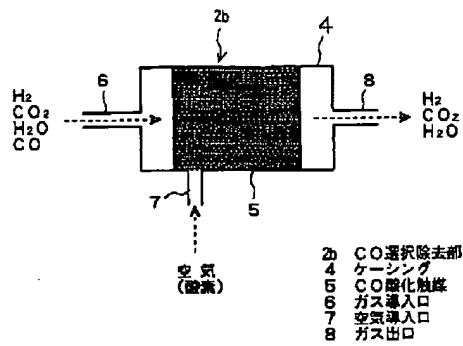
【図2】



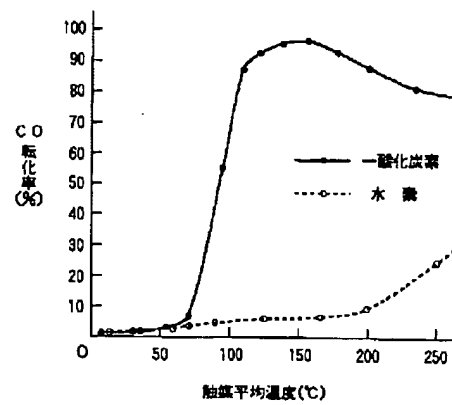
【図4】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 克巳
神奈川県横浜市磯子区新中原町1番地 石
川島播磨重工業株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
BA03A BA03B BB02A BB02B
BB04A BB04B BC25A BC25B
BC26A BC26B BC31A BC31B
BC32A BC32B BC33A BC33B
BC54A BC54B BC58A BC58B
BC59A BC59B BC60A BC60B
BC62A BC62B BC64A BC64B
BC66A BC66B BC67A BC67B
BC70A BC70B BC72A BC72B
BC75A BC75B BD09A BD09B
CA07 CA14 CC32 EA04X
EB18X EB18Y
5H027 BA01 BA16

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the fuel cell system for mount expected as a power supply for electric vehicles of the next generation, and relates to CO oxidation catalyst for oxidizing alternatively and removing CO in the hydeogen-rich gas especially generated in the methanol reforming section.

[0002]

[Description of the Prior Art] Drawing 4 shows the fundamental composition of the fuel cell system for mount expected as a power supply for electric vehicles of the next generation.

[0003] This fuel cell system for mount mainly consists of a carburetor 1 which evaporates fuel, such as a methanol, a reforming machine 2 which reforms the fuel evaporated with this carburetor 1 to the hydeogen-rich gas which makes hydrogen and a carbon dioxide a principal component, and a fuel cell 3 which generates electricity by using as a raw material the hydeogen-rich gas and oxygen which were obtained with this reforming vessel 2 so that it may illustrate.

[0004] Moreover, in this reforming section 2, CO selection removal section 2b is prepared with reforming section 2a which generates hydeogen-rich gas, the carbon monoxide (CO) produced as a side reaction product in the generation process of hydeogen-rich gas is oxidized according to catalysts, such as an alumina or a silica alumina, and this is reformed to a harmless carbon dioxide.

[0005] Namely, although this fuel cell 3 has the composition that the hydeogen-rich gas which equipped with electrolyte 3c the porous inter-electrode one which consists of fuel-electrode 3a and air pole 3b, and was obtained in the above-mentioned reforming section 2 at one fuel-electrode 3a side is passed Since there is a possibility of an electrode carrying out poisoning and worsening the function remarkably by this carbon monoxide when the activity carbon monoxide is contained in this hydeogen-rich gas, The carbon monoxide beforehand contained in hydeogen-rich gas by this CO selection removal section 2b is oxidized, and the CO concentration is decreased.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, generally CO oxidation catalysts, such as the conventional alumina with which this CO selection removal section 2b is filled up, or a silica alumina, are used in [reaction temperature] about 200-400 degrees C, moreover, oxidization activity increases, so that reaction temperature is high, and carrying out oxidization removal of the carbon monoxide in hydeogen-rich gas efficiently is known.

[0007] However, in the conventional CO oxidation catalyst, it was difficult to oxidize to the hydrogen not only used as a carbon monoxide but fuel as this reaction temperature becomes high, and to carry out oxidization removal only of the carbon monoxide alternatively.

[0008] Then, it is thought out in order that this invention may solve such a technical problem effectively, and the purpose offers the CO selection removal method using new CO oxidation catalyst and this new which can carry out oxidization removal only of the carbon monoxide in the hydeogen-rich gas which causes electrode poisoning of a fuel cell efficiently.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In CO oxidation catalyst for this invention oxidizing alternatively and removing CO in the hydeogen-rich gas generated in the methanol reforming section of a fuel cell system, in order to solve the above-mentioned technical problem As this CO oxidation catalyst, to alumina support or silica-alumina support I group metal (Cu, Ag, Au), V group metal (V, Sb, Bi), VI group metal (Cr, Se, Mo, W), VII It comes to support the mixture which consists of arbitrary combination among a group metal (Mn, Re), a VIII group metal (Fe, Co, Ru, Pd, Pt) or these metals, and an oxide.

[0010] And the harmless carbon dioxide which does not start poisoning of an electrode only for the carbon monoxide in hydeogen-rich gas can be efficiently oxidized by using CO oxidation catalyst of such this invention in the comparatively low temperature region around about 70-200 degrees C.

[0011]

[Embodiments of the Invention] Next, suitable 1 form which carries out this invention is explained, referring to an accompanying drawing.

[0012] Drawing 1 shows one form of operation of CO selection removal section 2b using CO oxidation catalyst concerning this invention. four in drawing The gas inlet for casing which held the CO oxidation catalyst 5 concerning this invention in the interior, and 6 introducing the hydeogen-rich gas generated by the above-mentioned reforming section 2a in this casing 5, The

oxygen inlet to which 7 introduces the air for oxidization (oxygen) in this casing 5, and 8 are the gas outlets for discharging the hydrogen-rich gas after carbon monoxide removal.

[0013] This CO oxidation catalyst 5 makes the front face of the alumina support which carried out the globular form with a diameter of 0.5-3mm, the cylindrical shape, or the honeycomb configuration (1-0.05mm interval), or the silica-alumina support (aluminum 2O₃ and aluminum 2 O₃-SiO₂) 9 support CO oxidation-catalyst metal or its oxide 10 in layers, as shown in drawing 2.

[0014] And as this CO oxidation-catalyst metal, they are I group metal (Cu, Ag, Au), V group metal (V, Sb, Bi), VI group metal (Cr, Se, Mo, W), and VII. It consists of mixture which consists of arbitrary combination among a group metal (Mn, Re), a VIII group metal (Fe, Co, Ru, Pd, Pt) or these metals, and an oxide.

[0015] Moreover, especially as the support method of CO metal oxide 10 for the manufacture method, i.e., this alumina support, or the silica-alumina support 9 of the CO oxidation catalyst 5, although not limited, it can obtain easily, for example by dipping a simple substance and infiltrating it into a metal salt water solution.

[0016] And if it was in the invert ratio ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$) of a carbon monoxide as shown in drawing 3 when the invert ratio of the carbon monoxide in hydrogen-rich gas and hydrogen was investigated using the CO oxidation catalyst 5 using Ru oxide of a VIII group metal as this CO metal oxide 10, it went up at a stretch from the hit where the degree of catalyst temperature passed over 70 degrees C, and about 90% of invert ratio was obtained near 120-130 degree C. On the other hand, up to near 200 degree C, if it was in the invert ratio ($2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) of hydrogen, when change of an invert ratio was hardly seen but it passed over 250 degrees C, the phenomenon in which it went up [from] gradually was seen.

[0017] Since the thing of about 70-200 degrees C efficiently done for the oxidization removal of CO becomes possible even if it is low temperature comparatively if it is in the CO oxidation catalyst 5 of this invention so that this result may also show, using the CO oxidation catalyst 5 of this invention, about 70-200 degrees C by processing at low temperature comparatively, only the carbon monoxide in hydrogen-rich gas can be chosen, and it can remove efficiently. For example, if it is in the conventional methanol reforming machine, although the carbon monoxide around about 1000 ppm is contained in the hydrogen-rich gas after reforming, if the CO oxidation catalyst 5 of this invention is used, CO concentration can be reduced to about about 100 ppm which does not cause electrode poisoning of a fuel cell.

[0018] In addition, I group metal which mentioned these phenomena above only not only in Ru of a VIII group metal (Cu, Ag, Au), V group metal (V, Sb, Bi), VI group metal (Cr, Se, Mo, W), VII It is the same even if it is the mixture which the same effect is acquired even if it is either a group metal (Mn, Re), a VIII group metal (Fe, Co, Ru, Pd, Pt) and its oxide, and consists of arbitrary combination among these metals and the oxide of those.

[0019]

[Effect of the Invention] In short, according to this invention, selection removal only of the carbon monoxide in the hydrogen-rich gas after reforming can be carried out efficiently above. Consequently, since reduction of the hydrogen in CO selection removal section is also avoidable while being able to avoid poisoning of the electrode of a fuel cell beforehand and being able to raise the reliability of a fuel cell system, the outstanding effect of not causing un-arranging [which it is called decline in the generating efficiency by the shortage of fuel etc.] can be demonstrated.

[Translation done.]